



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C08G 18/42, 18/46, 18/50, 63/668, 63/685	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 99/62980 (43) Date de publication internationale: 9 décembre 1999 (09.12.99)
--	----	--

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/01176	(81) Etats désignés: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
(22) Date de dépôt international: 18 mai 1999 (18.05.99)	
(30) Données relatives à la priorité: 98/06806 29 mai 1998 (29.05.98) FR	
(71) Déposant (<i>pour tous les Etats désignés sauf US</i>): WITCO [FR/FR]; 20-22, rue de la Ville l'Évêque, F-75008 Paris (FR).	
(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (<i>US seulement</i>): GHEQUIERE, Denis [FR/FR]; 29, rue Madeleine Fosse, F-27370 Tourville la Campagne (FR). DUMONT, Rémy [FR/FR]; 37, rue du Point du Jour, F-27370 Thuit Signol (FR).	
(74) Mandataire: PEUSCET, Jacques; Cabinet Peuschet, 78, avenue Raymond Poincaré, F-75116 Paris (FR).	

(54) Title: **METHOD FOR MAKING POLYURETHANE FOAM, AMINE POLYESTER POLYOL USED IN SAID METHOD AND RESULTING FOAM**

(54) Titre: **PROCEDE DE FABRICATION DE MOUSSE DE POLYURETHANE, POLYESTER POLYOL AMINE UTILISE DANS CE PROCEDE ET MOUSSE OBTENUE**

(57) Abstract

The invention concerns a method for making a polyurethane foam by reacting at least a polyester polyol with at least a polyisocyanate in the presence of a foaming agent and a catalytic agent, such a polyester polyol having been previously obtained by reacting a reactive acid A comprising at least an aliphatic or aromatic polyacid with functionality not less than 2 with at least a polyol P2 with functionality equal to 2 and at least a polyol P3 with functionality not less than 3, being thereafter called AP2P3, wherein the catalytic agent at least partly consists of at least one amine polyester polyol AP2P3, wherein at least part of polyol P3 consists of at least a polyoxyalkylene polyalkanolamine having at least a tertiary amine function, the alkanol radicals of said polyalkanolamine being C₁-C₆, the alkylene oxide units being C₂-C₄ and the statistical mean of the number N of alkylene oxide units per polyoxyalkylene polyalkanolamine being equal to f × X, f being the number of hydroxyl functions per polyalkanolamine molecule and X being a number ranging between 1 and 10, inclusively.

(57) Abrégé

L'invention concerne un procédé de fabrication d'une mousse de polyuréthane par réaction d'au moins un polyester polyol et d'au moins un polyisocyanate en présence d'un agent de moussage et d'un agent catalyseur, un tel polyester polyol ayant été préalablement obtenu par réaction d'un réactif acide A comprenant au moins un polyacide aliphatique ou aromatique de fonctionnalité au moins égale à 2 avec au moins un polyol P2 de fonctionnalité égale à 2 et au moins un polyol P3 de fonctionnalité au moins égale à 3 et étant par la suite désigné par AP2P3, dans lequel l'agent catalyseur est au moins partiellement constitué par au moins un polyester polyol AP2P3 aminé, dans lequel au moins une partie du polyol P3 est constituée par au moins une polyalkanolamine polyoxyalkylénée ayant au moins une fonction amine tertiaire, les radicaux alkanol de ladite polyalkanolamine étant en C₁-C₆, les motifs oxyde d'alkylène étant en C₂-C₄ et la moyenne statistique du nombre N de motifs oxyde d'alkylène par molécule de polyalkanolamine polyoxyalkylénée étant égale à f × X, f étant le nombre de fonctions hydroxyle par molécule de polyalkanolamine et X étant un nombre compris entre 1 et 10, bornes incluses.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

PROCÉDÉ DE FABRICATION DE MOUSSE DE POLYURÉTHANE, POLYESTER POLYOL AMINÉ UTILISÉ DANS CE PROCÉDÉ ET MOUSSE OBTENUE

La présente invention concerne un procédé de fabrication

- 5 d'une mousse de polyuréthane par réaction d'un polyol avec un polyisocyanate, dans lequel on utilise une amine tertiaire comme catalyseur, et dans lequel on utilise un agent d'expansion ou agent moussant, tel que l'eau par exemple.

Il est bien connu d'utiliser une ou plusieurs amines

- 10 tertiaires pour catalyser une première réaction : celle d'au moins un polyol avec au moins un polyisocyanate. D'autre part, dans le cas où l'eau est utilisée comme agent moussant, la (les) amine(s) tertiaire(s) est (sont) susceptible(s) de catalyser une seconde réaction : celle de l'eau avec les fonctions isocyanate libres, réaction qui produit le
15 dégagement de gaz carbonique servant à l'expansion de la mousse. Il existe plusieurs techniques connues de préparation de polyuréthanes. Selon une première technique, on fait réagir au moins un polyéther polyol et/ou au moins un polyester polyol avec au moins un polyisocyanate de façon à obtenir un prépolymère contenant des
20 groupes isocyanates libres, puis on fait réagir le prépolymère obtenu avec une quantité supplémentaire de polyol(s). Une autre technique bien connue est la technique dite "one shot" où l'on introduit tous les ingrédients séparément, ou sélectivement prémélangés selon leur compatibilité, dans la tête de mélange.

- 25 Les amines tertiaires connues peuvent favoriser la première réaction et/ou la seconde réaction à des degrés variables. Lorsque l'une des réactions n'est pas catalysée ou insuffisamment catalysée, il est alors nécessaire d'utiliser un autre catalyseur pour l'autre réaction. Cet autre catalyseur peut être un dérivé
30 organométallique, tel que l'octoate stanneux ou le dibutyl dilaurate d'étain, connu pour catalyser préférentiellement la réaction isocyanate polyol. On cherche donc à utiliser des amines tertiaires catalysant de façon satisfaisante les deux réactions. Il est connu d'utiliser des amines tertiaires telles que la N-éthylmorpholine, la diméthylbenzylamine, la
35 triéthylènediamine et l'hexadécyl diméthylamine, ces amines tertiaires étant introduites en tant que telles dans le mélange réactionnel.

Mais ces amines tertiaires présentent un inconvénient : elles sont volatiles, ont une odeur aminée très désagréable et sont souvent toxiques. Comme la majeure partie de l'(des) amine(s) tertiaire(s) reste dans la mousse à l'état libre, la mousse préparée a une 5 odeur indésirable et dégage des vapeurs toxiques. De plus, la manipulation des amines tertiaires lors de la fabrication de la mousse de polyuréthane demande des précautions particulières pour répondre aux normes de sécurité.

Pour remédier aux inconvénients ci-dessus, on a proposé 10 (article de Savoca, Franson et Louie, UTECH'92 Conference Proceedings, p. 309-315 et US-A-4 433 170) d'utiliser des amines moins volatiles, de poids moléculaire élevé, mais le rapport en poids de la fonction amine tertiaire par rapport au poids de la molécule devient faible et la réactivité du catalyseur diminue. De plus, ces amines sont 15 plus coûteuses, elles ont encore souvent une odeur désagréable et ont souvent une réactivité trop différente de celle des amines standard, ce qui est mal accepté par les producteurs de mousse.

Par ailleurs, on a aussi proposé (article de Diblitz et Hoell, UTECH'92 Conference Proceedings, p. 80-85) de fixer le catalyseur 20 amine tertiaire sur des fonctions isocyanate libres. Dans ce but, on ajoute au mélange réactionnel une amine tertiaire par exemple hydroxylée qui réagit avec les fonctions isocyanate lors de la préparation du polyuréthane. Mais, dans ce cas, il est encore nécessaire de manipuler les amines polluantes au stade de préparation de la 25 mousse et des précautions sont encore nécessaires pour répondre aux normes de sécurité.

La préparation d'un polyuréthane par réaction d'au moins 30 un polyester polyol avec au moins un polyisocyanate est bien connue. Ce polyester polyol est préparé, de façon classique, par réaction d'un réactif acide ayant une fonctionnalité égale au moins à 2, tel que l'acide adipique avec au moins un polyol de fonctionnalité égale à 2, tel que le diéthylène glycol, désigné par la suite par P2, et au moins un polyol de fonctionnalité au moins égale à 3, tel que le triméthylol propane, le glycérol ou le pentaérythritol, désigné par la suite par P3. FR-A-35 2 747 389 décrit la fabrication de polyester polyols particuliers susceptibles d'être utilisés pour la fabrication de mousses de

polyuréthane ne présentant pas de "fogging" lorsqu'elles sont utilisées dans l'habitacle d'un véhicule. Selon ce brevet, le polyol P2 comprend du monoéthylène glycol et, éventuellement, un glycol branché de fonctionnalité égale à 2 et le polyol P3 est un polyol polyoxyalkyléné qui est, entre autres, obtenu à partir de triéthanolamine ou de triisopropanolamine. Dans la préparation des mousse de polyuréthane décrite dans FR-A-2 747 389, on ajoute toujours un catalyseur amine tertiaire séparé, la dibutylbenzylamine selon les exemples.

Selon la présente invention, on a trouvé que lorsque le polyester polyol est préparé à partir d'au moins un polyol P3 qui est un polyol polyoxyalkyléné obtenu par oxyalkylation d'une polyalkanolamine tertiaire et qu'il est donc "aminé", il n'est plus indispensable, lors de la fabrication de la mousse de polyuréthane, d'ajouter séparément une amine tertiaire comme catalyseur, ou, que pour le moins, la quantité d'amine tertiaire séparée à ajouter est nettement diminuée. En effet, on a trouvé que le polyester polyol aminé ci-dessus défini a une action autocatalytique, c'est-à-dire qu'il a, à la fois, une fonction de réactif et une fonction de catalyseur.

Dans tout le texte de la présente demande de brevet, on a désigné de façon générique par "polyalkanolamine", une amine alkanolée qui peut être soit une polyalkanolmonoamine soit une polyalkanolpolyamine.

Dans un premier mode de mise en oeuvre, la polyalkanolamine tertiaire est une polyamine dont au moins un groupe amine, et de préférence tous les groupes amine, est (sont) tertiaire(s) et substitué(s) par des radicaux alkanol en C₁-C₆, identiques ou différents.

Dans un second mode de mise en oeuvre, la polyalkanolamine tertiaire est une monoamine tertiaire substituée par des radicaux alkanol en C₁-C₆, identiques ou différents.

De façon générale, selon la présente invention, on a trouvé qu'un polyester polyol aminé dans lequel est insérée au moins une telle polyalkanolamine polyoxyalkylénée avait, par lui-même, une action catalytique pour la formation de mousse de polyuréthane. Il agit principalement sur la réaction de moussage en présence d'eau et dans une certaine mesure sur la réaction du polyol avec un isocyanate, dite

de gélification. Par conséquent, il est possible de n'utiliser aucun autre catalyseur aminé, seule une faible quantité de catalyseur du type organométallique pouvant éventuellement être ajoutée pour accélérer la réaction de gélification et obtenir une mousse ne s'affaissant pas.

5 Selon l'invention, l'amine tertiaire est introduite lors du processus de polyestérification dans au moins un polyester polyol utilisé pour la fabrication du polyuréthane : elle est donc incluse ou insérée dans ledit polyester polyol ; il en résulte que :

- on évite les risques de dégagement d'amine tertiaire lors de la fabrication du polyuréthane et, par conséquent, il n'y a ni problème d'odeur ni problème de toxicité sur le site de production de mousse ; on évite ainsi des problèmes de pollution lors de la production de la mousse et on évite d'avoir à prendre certaines précautions particulières pour répondre aux normes de sécurité ;
- 10 - on obtient des mousses qui n'ont pas d'odeur aminée et sont moins toxiques. En particulier, on évite ainsi une source de "fogging" lorsque la mousse est utilisée dans l'habitacle d'un véhicule automobile, et de plus lorsqu'on met en oeuvre des polyester polyols tels que ceux décrits dans FR-A-2 747 389, ne contenant pas de dimères cycliques volatils, la mousse ne provoque aucun 15 "fogging".

La présente invention a, par conséquent, pour objet un procédé de fabrication d'une mousse de polyuréthane par réaction d'au moins un polyester polyol et d'au moins un polyisocyanate en présence 25 d'un agent de moussage et d'un agent catalyseur, un tel polyester polyol ayant été préalablement obtenu par réaction d'un réactif acide A comprenant au moins un polyacide aliphatique ou aromatique de fonctionnalité au moins égale à 2 avec au moins un polyol P2 de fonctionnalité égale à 2 et au moins un polyol P3 de fonctionnalité au 30 moins égale à 3 et étant par suite désigné par AP2P3, caractérisé par le fait que l'agent catalyseur est au moins partiellement constitué par au moins un polyester polyol AP2P3 aminé, dans lequel au moins une partie du polyol P3 est constituée par au moins une polyalkanolamine polyoxyalkylénée ayant au moins une fonction amine tertiaire, les radicaux alkanol de ladite polyalkanolamine étant en C₁-C₆, les motifs oxyde d'alkylène étant en C₂-C₄ et la moyenne statistique du nombre N 35

de motifs oxyde d'alkylène par molécule de polyalkanolamine polyoxyalkylénée étant égale à $f \times x$, f étant le nombre de fonctions hydroxyle par molécule de polyalkanolamine et x étant un nombre compris entre 1 et 10, bornes incluses, de préférence entre 2 et 5.

5 De préférence, l'agent de moussage est l'eau.

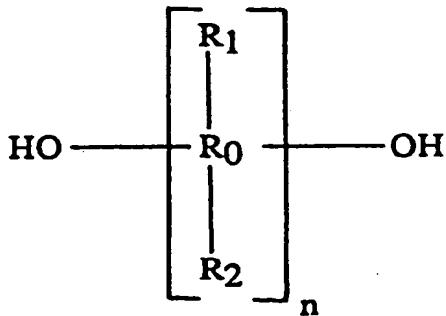
Selon l'invention, de préférence aucun catalyseur aminé autre que le polyester polyol AP2P3 aminé n'est utilisé. Cependant, il peut être avantageux d'ajouter également un catalyseur non aminé de type organométallique tel que l'octoate stanneux ou le dibutyl dilaurate 10 d'étain pour accélérer la réaction de gélification de l'isocyanate avec le polyol et obtenir ainsi une mousse plus stable.

La polyalkanolamine peut avantageusement être une polyamine, dont toutes les fonctions amine sont tertiaires ; mais, de façon particulièrement préférée, la polyalkanolamine est une 15 monoamine tertiaire.

De préférence, les radicaux alkanol de la (des) polyalkanolamine(s) sont en C₂-C₃ et les motifs oxyde d'alkylène sont pris dans le groupe formé par l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène et leurs mélanges, x étant un nombre quelconque compris entre 2 et 5, 20 bornes incluses.

Dans le polyester polyol AP2P3 aminé, le rapport molaire entre la (les) polyalkanolamine(s) polyoxyalkylénée(s) et tous les autres polyols utilisés pour la réaction avec le réactif acide A est, de préférence, compris entre 1/99 et 50/50, de plus grande préférence 25 entre 3/97 et 10/90 (proportions en moles).

Le polyol P2 comprend au moins un glycol choisi dans le groupe formé par le monoéthylène glycol, le diéthylène glycol et les polyéthylène glycols d'ordre supérieur à 2 ; il peut également comprendre au moins un glycol ramifié de formule :



formule dans laquelle :

- R₀ représente, indépendamment dans chaque motif [R₁R₀R₂], un atome de carbone, un radical alicyclique en C₆, un radical phényle ou un radical hétérocyclique comportant 4 à 6 atomes, saturé ou non, l'hétéroatome étant O ou N;
- R₁ et R₂ représentent, indépendamment dans chaque motif [R₁R₀R₂] et indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire en C₁-C₆, un radical branché en C₃-C₆, un radical alicyclique en C₆ ou un radical aryle ;
- sous réserve que, si R₀ n'est pas un cycle dans aucun des motifs [R₁R₀R₂], R₁ et/ou R₂ soit(en)t différent(s) de H dans au moins un des motifs [R₁R₀R₂] ;
- n est un entier compris entre 1 et 8 (bornes incluses) sous réserve que, si n est supérieur ou égal à 4, le nombre des atomes de carbone dans l'ensemble des radicaux R₀, R₁, R₂ soit au total supérieur à 8.

La totalité du polyol P3 est avantageusement constituée par une ou plusieurs polyalkanolamine(s) polyoxyalkylénée(s) ; cependant, il peut aussi comporter au moins un polyalkanol polyoxyalkyléné obtenu par oxyalkylation à partir d'un composant hydroxylé tel que le triméthylol éthane, le triméthylol propane, le di-triméthylol propane, le pentaérythritol, le di-pentaérythritol, le glycérol, l'hexanetriol-1,2,6, le butane triol-1,2,4, le sorbitol, le tris(2-hydroxyéthyl)isocyanurate et leurs mélanges, le nombre de motifs oxyde d'alkylène par fonction hydroxyle du polyalkanol étant, de préférence, en moyenne statistique, compris entre 1 et 10, bornes incluses. Le polyol P3 peut également contenir des alcanols non oxyalkylénés tels que le triméthylol éthane, le

triméthylol propane, le di-triméthylol propane, le pentaérythritol, le di-pentaérythritol, le glycérol, l'hexanetriol-1,2,6, le butane triol 1,2,4, le sorbitol, le tris(2-hydroxyéthyl)isocyanurate et leurs mélanges.

- Le réactif acide A comprend au moins un diacide aliphatique ou aromatique pris, de préférence, dans le groupe formé par l'acide adipique et l'anhydride phthalique ; il peut également comprendre au moins un acide ramifié ayant une fonctionnalité supérieure ou égale à 2, acide ramifié qui est, de préférence, un dimère d'un acide gras non saturé en C₁₂-C₂₄. On met en oeuvre, avantageusement, un mélange de mono-, di-, et trimère d'acide gras en C₁₈ contenant au moins 70 % en poids de dimère.

Pour la préparation du polyester polyol AP2P3 aminé, de façon classique, on fait réagir le réactif acide A avec une quantité totale de polyols P2 et P3 supérieure à la stoechiométrie, de façon à obtenir un polyester polyol AP2P3 aminé comportant au moins deux groupes hydroxyle libres par molécule. La réaction est généralement effectuée sous atmosphère inerte, à une température comprise entre 160 et 250°C, en présence d'un catalyseur métallique ou organométallique approprié.

La mousse de polyuréthane est préparée par réaction d'au moins un polyester polyol et d'au moins un polyisocyanate, par tout procédé connu, en particulier par le procédé dit "one shot". Les procédés de fabrication des polyuréthanes sont décrits dans J.H. SAUNDERS, K.C. FRISCH, High Polymers, 1964 Vol 26 intitulé "Polyurethanes Chemistry and Technology" édité par "Interscience Publishers" ou dans G. WOODS 1982 "Flexible Polyurethane foams : Chemistry and Technology" édité par "Applied Science Publishers".

D'autres additifs peuvent également être introduits de façon connue dans le mélange réactionnel, tels que des agents tensioactifs, des polyols de faible poids moléculaire inférieur ou égal à 400 comme allongeurs de chaîne, des agents de stabilisation des mousses, des agents ignifugeants, des pigments, des colorants, des charges, des stabilisants contre le vieillissement ou des substances ayant une action fongistatique ou bactériostatique.

Le polyisocyanate utilisé peut être, de façon classique, au moins un polyisocyanate aromatique, aliphatique ou hétérocyclique. On

utilise généralement les polyisocyanates ou mélanges de polyisocyanates facilement accessibles dans le commerce, tels que les 2,4- et 2,6-toluylène diisocyanates (TDI) ainsi que leurs mélanges, les diphenyl méthane diisocyanates (MDI) ou des prépolymères résultant
5 de la réaction partielle d'un polyisocyanate avec un composé hydroxylé.

L'invention a également pour objet un polyester polyol AP2P3 aminé susceptible d'être utilisé dans le procédé ci-dessus défini, ledit polyester polyol étant obtenu par réaction d'un réactif acide A
10 comprenant au moins un polyacide aliphatique ou aromatique de fonctionnalité au moins égale à 2 avec au moins un polyol P2 de fonctionnalité égale à 2 et au moins un polyol P3 de fonctionnalité au moins égale à 3, au moins une partie du polyol P3 étant constituée par :
- au moins une polyalkanolmonoamine tertiaire polyoxyalkylénée, les radicaux alkanol de ladite polyalkanolmonoamine étant en C₁-C₆, les motifs oxyde d'alkylène étant en C₂-C₄ et la moyenne statistique du nombre de motifs oxyde d'alkylène par fonction hydroxyle de la polyalkanolmonoamine étant comprise entre 1 et 10, bornes incluses,
15 le polyol P2 ne contenant, dans ce cas, pas de monoéthylène glycol,
ou
- au moins une polyalkanolpolyamine polyoxyalkylénée ayant au moins une fonction amine tertiaire, les radicaux alkanol de ladite polyalkanolpolyamine étant en C₁-C₆, les motifs oxyde d'alkylène étant en C₂-C₄ et la moyenne statistique du nombre N de motifs oxyde d'alkylène par molécule de polyalkanolpolyamine étant égale à f × x, f étant le nombre de fonctions hydroxyle par molécule de polyalkanolamine et x étant un nombre compris entre 1 et 10, bornes incluses ; dans ce cas, de préférence, toutes les fonctions amine de la polyamine sont tertiaires.
20
25

De préférence, le radical alkanol de la (des) polyalkanolamine(s) est en C₂-C₃ et le motif oxyde d'alkylène est pris dans le groupe formé par l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène et leurs mélanges.

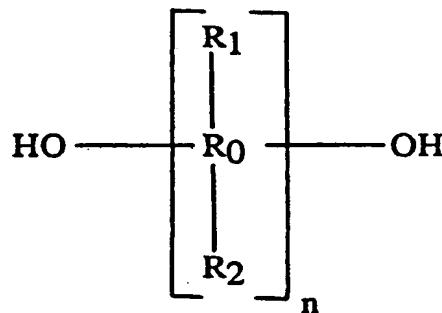
Le rapport molaire entre la polyalkanolamine polyoxyalkylénée et tous les autres polyols utilisés pour la réaction avec
30
35

le réactif acide A est, avantageusement, compris entre 1/99 et 50/50, de préférence, entre 3/97 et 10/90 (proportions en moles).

Lorsque la polyalkanolamine est une polyalkanol monoamine, le polyol P2 comprend avantageusement au moins un glycol choisi dans le groupe formé par le diéthylène glycol et les polyéthylène glycols d'ordre supérieur à 2.

Lorsque la polyalkanolamine est une polyalkanol polyamine, le polyol P2 comprend avantageusement au moins un glycol pris dans le groupe formé par le monoéthylène glycol, le diéthylène glycol et les polyéthylène glycols d'ordre supérieur à 2.

Dans tous les cas, le polyol P2 peut aussi comprendre au moins un glycol ramifié de formule :



15

formule dans laquelle :

- R_0 représente, indépendamment dans chaque motif $[\text{R}_1\text{R}_0\text{R}_2]$, un atome de carbone, un radical alicyclique en C_6 , un radical phényle ou un radical hétérocyclique comportant 4 à 6 atomes, saturé ou non, l'hétéroatome étant O ou N;
- R_1 et R_2 représentent, indépendamment dans chaque motif $[\text{R}_1\text{R}_0\text{R}_2]$ et indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire en $\text{C}_1\text{-}\text{C}_6$, un radical branché en $\text{C}_3\text{-}\text{C}_6$, un radical alicyclique en C_6 ou un radical aryle ;
- sous réserve que, si R_0 n'est pas un cycle dans aucun des motifs $[\text{R}_1\text{R}_0\text{R}_2]$, R_1 et/ou R_2 soit(en)t différent(s) de H dans au moins un des motifs $[\text{R}_1\text{R}_0\text{R}_2]$;

- n est un entier compris entre 1 et 8 (bornes incluses) sous réserve que, si n est supérieur ou égal à 4, le nombre des atomes de carbone dans l'ensemble des radicaux R₀, R₁, R₂ soit au total supérieur à 8.

La totalité du polyol P3 est constituée, de préférence, par
5 une ou plusieurs polyalkanolamine(s) polyoxyalkylénée(s). Cependant,
le polyol P3 peut aussi comprendre au moins un polyalkanol
polyoxyalkyléné obtenu par oxyalkylation à partir d'un composant
hydroxylé tel que le triméthylol éthane, le triméthylol propane, le di-
triméthylol propane, le pentaérythritol, le di-pentaérythritol, le
10 glycérol, l'hexanetriol-1,2,6, le butane triol-1,2,4, le sorbitol, le tris(2-
hydroxyéthyl)isocyanurate et leurs mélanges, le nombre de motifs
oxyde d'alkylène par fonction hydroxyle dans la molécule étant, en
moyenne statistique, compris entre 1 et 10, bornes incluses. Le polyol
P3 peut également comprendre un polyol non oxyalkyléné tel que du
15 triméthylol éthane, du triméthylol propane, du di-triméthylol propane,
le pentaérythritol, le dipentaérythritol, le glycérol, l'hexanetriol-1,2,6,
le butane triol-1,2,4, le sorbitol, le tris(2-hydroxyéthyl)isocyanurate et
leurs mélanges.

Le réactif acide A comprend avantageusement au moins :

- 20 - un diacide aliphatique ou aromatique de préférence pris dans le
groupe formé par l'acide adipique et l'anhydride phtalique, et/ou
- un acide ramifié ayant une fonctionnalité supérieure ou égale
à 2, acide ramifié qui est, de préférence, un dimère d'un acide gras
non saturé en C₁₂-C₂₄.

25 L'invention a également pour objet les mousses de
polyuréthane obtenues par le procédé ci-dessus défini. Ces mousses de
polyuréthane peuvent être utilisées dans toutes leurs utilisations
connues. On peut citer leur utilisation dans l'industrie des meubles,
pour la fabrication de matelas, de coussins et de revêtements, pour la
30 fabrication des coussins et accoudoirs dans les véhicules, et comme
absorbant des huiles minérales. Lorsqu'elles sont rigides, elles peuvent
être utilisées comme isolants thermiques et phoniques dans le bâtiment,
comme antichoc dans les emballages, comme filtres et, pour leur
flottabilité, dans la construction marine. Plus particulièrement,
35 l'invention a pour objet l'utilisation de ces mousses pour la réalisation
d'éléments destinés à équiper l'habitacle d'un véhicule automobile.

On va donner ci-après, à titre purement illustratif et non limitatif, plusieurs exemples de mise en oeuvre du procédé selon l'invention.

EXEMPLES

- 5 a) Préparation de triéthanolamines (TEA) éthoxylées
 On introduit la triéthanolamine et une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium dans un réacteur de 6 litres, dans les proportions données dans le tableau I ci-dessous. L'atmosphère et le contenu du réacteur sont déshydratés sous atmosphère d'azote à 140°C.
- 10 Le réacteur est fermé et on introduit progressivement de l'oxyde d'éthylène en maintenant la température à 150-160°C et la pression du réacteur à 3×10^5 Pa au plus. La quantité d'oxyde d'éthylène est donnée dans le tableau I selon que l'on désire une triéthanolamine contenant en moyenne N = 3, 6, 9 ou 12 moles d'oxyde d'éthylène
- 15 désignées respectivement par TEA 3 OE, TEA 6 OE, TEA 9 OE, TEA 12 OE. Le mélange réactionnel est maintenu pendant 30 minutes en température, puis refroidi avant mise à l'air du réacteur.

TABLEAU I

20

	TEA 3 OE	TEA 6 OE	TEA 9 OE	TEA 12 OE
TEA, g	2 120	1 450	1 090	880
KOH (50 %), g	4	4	4	4
Oxyde d'éthylène, g	1 880	2 560	2 900	4 000
IOH (mg KOH/g)	611	425	320	243
IOH = indice d'hydroxyle				

On prépare de façon analogue du triméthylol propane éthoxylé avec 12 moles d'oxyde d'éthylène (TMP 12 OE), ainsi que du glycérol éthoxylé avec 12 moles d'oxyde d'éthylène (GLY 12 OE).

- 25 b) Préparation de polyester polyols
 Dans un réacteur d'estérification muni d'une colonne de fractionnement, on introduit de l'acide adipique et les polyols dans les proportions molaires données dans le tableau II, telles que le produit fini ait un indice d'hydroxyle (IOH) égal à 60 ± 2 mg de KOH/g et un indice d'acide (IA) < 2 mg de KOH/g. On chauffe jusqu'à 220-230°C

sous atmosphère d'azote en présence de 40 ppm d'un catalyseur dérivé d'étain tel que le "FOMREZ SUL 11A" fabriqué par la société "WITCO Corporation". Après distillation sélective de l'eau formée, la réaction est poursuivie jusqu'aux valeurs d'IOH et d'IA définies dans le 5 tableau II.

TABLEAU II

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
MEG ⁽¹⁾								60	60		57	64	62
DEG ⁽²⁾	94	94	93,5	93,5	93,5	94	94			89			
MPG ⁽³⁾								35	34,5		33	30	30
TMP ⁽⁴⁾	6									5			4
TEA ⁽⁵⁾		6										2	
PE ⁽⁶⁾													
TEA 3 OE					6,5								
TEA 6 OE						6,5							
TEA 9 OE							6,5			6			
TEA 12 OE								6	6 ⁽⁷⁾		6		4
TMP 12 OE									5,5				
GLY 12 OE										5		4	
IOH, mg KOH/g	60	59,4	58,5	58,8	62	62	60,6	60	62	59	61,9	61	60,5
IA, mg KOH/g	1,5	0,6	1,4	1,4	1,8	1,2	1,3	1,3	0,9	0,9	0,9	1	1,1
(1) Monoéthylèneglycol (2) Diéthylèneglycol (3) Monopropylèneglycol (4) Triméthylolpropane (5) Triéthanolamine (6) Pentaérythritol (7) Déminéralisé													

10 Dans ce tableau, le produit A est un polyadipate vendu par WITCO Corporation sous la dénomination "FOMREZ 60 LV" qui est préparé sans utilisation de polyalkanolamine éthoxylée ; le produit B est

préparé à partir de triéthanolamine non-éthoxylée. On a utilisé la triéthanolamine éthoxylée contenant une faible quantité de potassium sans élimination en final pour tous les produits C, D, E, F, I, J, K, L, M ; pour le produit G, on a éliminé le potassium par addition de 2 % de silicate de magnésium (commercialisé par HOECHST sous la dénomination "AMBOSOL C"), agitation pendant 2 heures à 100-110°C avec de l'azote en surface, puis filtration sur papier.

5 c) Préparation des mousse

On mélange manuellement à l'aide d'un agitateur rotatif un 10 des polyesters A à M du tableau II avec du tolouylène diisocyanate (TDI) 80/20, qui est un mélange de TDI 2,4 et TDI 2,6 dans un rapport 80/20. La quantité de polyisocyanate mise en oeuvre est stoechiométrique vis-à-vis de tous les ingrédients susceptibles de réagir avec la fonction isocyanate (index 100).

15 Le mélange contient de l'eau et un tensioactif : le "NIAX silicone surfactant SE 232 ou L 534" commercialisé par la société "WITCO Corporation".

20 Le tableau III ci-dessous donne les différentes formulations pour 100 parties en poids de polyester nécessaires pour obtenir une mousse de densité égale à environ 30 kg/m³.

Dans le cas du polyester A, deux essais ont été effectués :

- l'un (A1) en présence de deux amines tertiaires utilisées de façon classique comme catalyseur : la N-éthylmorpholine (NEM) et l'hexadécyl diméthylamine (HDDMA), et
- 25 - l'autre (A2) en l'absence de catalyseur.

Avec le polyester H on donne également une formulation avec un autre catalyseur aminé classique : DB = la diméthylbenzylamine (essai H1), et une formulation non catalysée (essai H2).

30 Les essais B, C1, D, E1, F1, G, I, J et K ont été effectués sans addition de catalyseur amine tertiaire séparé. Dans les essais C2, E2, F2, L et M1 un catalyseur organométallique, l'octoate stanneux, a été ajouté. Dans l'essai M2 une faible quantité d'amine tertiaire a été introduite.

35 On a mesuré le temps de crème (temps nécessaire pour le début du moussage) et le temps de montée (temps nécessaire pour obtenir la fin du moussage). On a également évalué la stabilité de la

mousse en appréciant l'affaissement en fin de montée. La qualité de la mousse a également été évaluée après un mûrissement de 30 mn à 90-100°C suivi de 24 heures à 23-25°C. L'aspect visuel est donné ainsi que le nombre de cellules par cm lorsque la mousse est satisfaisante.

15
TABLEAU III

Formulation	A1	A2	B	C1	C2	D	E1	E2	F1	F2	G	H1	H2	I	J	K	L	M1	M2
Eau	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	
NIAZ SE 232	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	-	-	-	-	
NIAZ L 534	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	1	
NEM	1,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
HDDMA	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
DB ⁽¹⁾	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,6	
Octoate stanneux	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Temps de crème, s	12	240	85	20	16	18	15	15	15	12	15	16	200	17	14	15	20	20	
Temps de montée, s	83	>>30	>300	125	120	100	96	87	98	90	95	78	>>30	112	95	113	110	115	
Affaissement en final	aucun	total	très fort	fort	faible	faible	aucun	faible	aucun	faible	aucun	faible	aucun	total	faible	aucun	aucun	aucun	
Aspect de la mousse	bon	na*	na*	creux	fissuré	fissuré	bon	fissuré	bon	fissuré	bon	na*	fissuré	bon	bon	bon	bon	bon	
Nombre de cellules/cm	20-22	-	-	-	-	-	-	-	20-22	-	20-22	-	-	20-22	20-22	20-22	20-22	20-22	
Odeur aminée	forte	non	non	non	non	non	non	non	non	non	non	non	forte	non	non	non	non	non	

(1) Diméthylbenzylamine

* non applicable : il y a affaissement de la mousse (collapse)

Ces essais montrent que les polyester polyols C, D, E, F, G, I, J, K, L et M qui contiennent de la triéthanolamine polyéthoxylée permettent d'obtenir, sans qu'il soit nécessaire d'ajouter un catalyseur amine tertiaire séparé, des mousses ayant une réactivité semblable à celle de la formulation standard A1 dans laquelle on a utilisé un catalyseur séparé constitué par deux amines tertiaires. D'autre part, les mousses obtenues n'ont pas d'odeur aminée perceptible au nez.

Les essais effectués avec les polyesters polyols J et K montrent que l'on peut se passer de catalyseur aminé. La comparaison des essais C1 et C2, E1 et E2, F1 et F2 montrent que lorsque la réaction de gélification n'est pas suffisamment catalysée, l'addition d'une faible quantité de catalyseur organométallique, qui a l'avantage de ne pas introduire d'amine libre, permet d'obtenir une mousse ne s'affaissant pas. Les essais L et M1 confirment ce comportement. L'essai M2 montre que l'on peut éventuellement obtenir une bonne mousse en utilisant une amine tertiaire, mais en quantité nettement plus faible que dans une formulation classique (essais A1 et H1).

La comparaison des mousses obtenues avec les polyester polyols F1 et G montre que le potassium n'est pas à l'origine de l'effet catalytique constaté.

L'essai B montre que l'effet catalytique selon l'invention ne se produit pas quand le polyester polyol incorpore uniquement une triéthanolamine non éthoxylée.

Les essais A2 et H2 montrent que l'effet catalytique selon l'invention ne se produit pas quand on ne met en oeuvre aucun catalyseur au moment du mélange et que l'on utilise un polyester polyol obtenu sans incorporation de triéthanolamine éthoxylée.

REVENDICATIONS

1 - Procédé de fabrication d'une mousse de polyuréthane par réaction d'au moins un polyester polyol et d'au moins un polyisocyanate en présence d'un agent de moussage et d'un agent catalyseur, un tel polyester polyol ayant été préalablement obtenu par réaction d'un réactif acide A comprenant au moins un polyacide aliphatique ou aromatique de fonctionnalité au moins égale à 2 avec au moins un polyol P2 de fonctionnalité égale à 2 et au moins un polyol P3 de fonctionnalité au moins égale à 3 et étant par la suite désigné par AP2P3, caractérisé par le fait que l'agent catalyseur est au moins partiellement constitué par au moins un polyester polyol AP2P3 aminé, dans lequel au moins une partie du polyol P3 est constituée par au moins une polyalkanolamine polyoxyalkylénée ayant au moins une fonction amine tertiaire, les radicaux alkanol de ladite polyalkanolamine étant en C₁-C₆, les motifs oxyde d'alkylène étant en C₂-C₄ et la moyenne statistique du nombre N de motifs oxyde d'alkylène par molécule de polyalkanolamine polyoxyalkylénée étant égale à f × x, f étant le nombre de fonctions hydroxyle par molécule de polyalkanolamine et x étant un nombre compris entre 1 et 10, bornes incluses.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'agent de moussage est l'eau.

3 - Procédé selon la revendication 2, caractérisé par le fait que le(s) polyester polyol(s) AP2P3 aminé(s) est (sont) le(s) seul(s) catalyseur(s) aminé(s) de l'agent catalyseur.

4 - Procédé selon l'une des revendications 2 ou 3, caractérisé par le fait que l'agent catalyseur comprend, outre le(s) polyester polyol(s) AP2P3 aminé(s), au moins un catalyseur de type organométallique.

5 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que la polyalkanolamine constituant au moins partiellement le polyol P3 est une polyamine.

6 - Procédé selon la revendication 5, caractérisé par le fait que toutes les fonctions amine de la polyamine sont tertiaires.

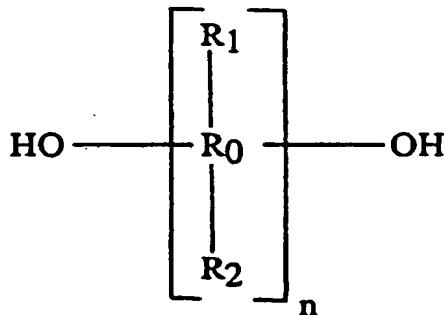
7 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que la polyalkanolamine constituant au moins partiellement le polyol P3 est une monoamine tertiaire.

8 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, 5 caractérisé par le fait que les radicaux alkanol de la (des) polyalkanolamine(s) sont en C₂-C₃ et les motifs oxyde d'alkylène sont pris dans le groupe formé par l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène et leurs mélanges, x étant un nombre compris entre 2 et 5, bornes incluses.

9 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, 10 caractérisé par le fait que, dans le polyester polyol AP2P3 aminé, le rapport molaire entre la (les) polyalkanolamine(s) polyoxyalkylénée(s) et tous les autres polyols utilisés pour la réaction avec le réactif acide A est compris entre 1/99 et 50/50.

10 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, 15 caractérisé par le fait que le polyol P2 comprend au moins un glycol choisi dans le groupe formé par le monoéthylène glycol, le diéthylène glycol et les polyéthylène glycols d'ordre supérieur à 2.

11 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, 20 caractérisé par le fait que le polyol P2 comprend au moins un glycol ramifié de formule :



25 formule dans laquelle :

- R₀ représente, indépendamment dans chaque motif [R₁R₀R₂], un atome de carbone, un radical alicyclique en C₆, un radical phényle ou un radical hétérocyclique comportant 4 à 6 atomes, saturé ou non, l'hétéroatome étant O ou N;

- R₁ et R₂ représentent, indépendamment dans chaque motif [R₁R₀R₂] et indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire en C₁-C₆, un radical branché en C₃-C₆, un radical alicyclique en C₆ ou un radical aryle ;
- 5 - sous réserve que, si R₀ n'est pas un cycle dans aucun des motifs [R₁R₀R₂], R₁ et/ou R₂ soit(en)t différent(s) de H dans au moins un des motifs [R₁R₀R₂] ;
- n est un entier compris entre 1 et 8 (bornes incluses) sous réserve que, si n est supérieur ou égal à 4, le nombre des atomes de carbone dans l'ensemble des radicaux R₀, R₁, R₂ soit au total supérieur à 8.

10 12 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé par le fait que la totalité du polyol P3 est constituée par une ou plusieurs polyalkanolamine(s) polyoxyalkylénée(s).

15 13 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé par le fait que le polyol P3 comprend au moins un polyalkanol polyoxyalkyléné obtenu par oxyalkylation à partir d'un composant hydroxylé pris dans le groupe formé par le triméthylol éthane, le triméthylol propane, le di-triméthylol propane, le pentaérythritol, le di-pentaérythritol, le glycérol, l'hexanetriol-1,2,6, le butane triol-1,2,4, le sorbitol, le tris(2-hydroxyéthyl)isocyanurate et leurs mélanges, le nombre de motifs oxyde d'alkylène par molécule de polyalkanol polyoxyalkyléné étant, par fonction hydroxyle en moyenne statistique, compris entre 1 et 10, bornes incluses.

20 14 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé par le fait que le réactif acide A comprend au moins un diacide pris dans le groupe formé par l'acide adipique et l'anhydride phthalique.

25 15 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé par le fait que le réactif acide A comprend au moins un acide ramifié ayant une fonctionnalité supérieure ou égale à 2.

30 16 - Procédé selon la revendication 15, caractérisé par le fait que l'acide ramifié est un dimère d'un acide gras non saturé en C₁₂-C₂₄.

35 17 - Polyester polyol AP2P3 aminé susceptible d'être utilisé dans le procédé selon l'une des revendications 1 à 16, ledit

polyester polyol AP2P3 étant obtenu par réaction d'un réactif acide A comprenant au moins un polyacide aliphatique ou aromatique de fonctionnalité au moins égale à 2 avec au moins un polyol P2 de fonctionnalité égale à 2 et au moins un polyol P3 de fonctionnalité au moins égale à 3, caractérisé par le fait qu'au moins une partie du polyol P3 est constituée par au moins une polyalkanolmonoamine tertiaire polyoxyalkylénée, les radicaux alkanol de ladite polyalkanolmonoamine étant en C₁-C₆, les motifs oxyde d'alkylène étant en C₂-C₄ et la moyenne statistique du nombre de motifs oxyde d'alkylène par fonction hydroxyle de la molécule de polyalkanolmonoamine étant comprise entre 1 et 10, bornes incluses, le polyol P2 ne contenant pas de monoéthylène glycol.

18 - Polyester polyol AP2P3 aminé susceptible d'être utilisé dans le procédé selon l'une des revendications 1 à 16, ledit polyester polyol AP2P3 aminé étant obtenu par réaction d'un réactif acide A comprenant au moins un polyacide aliphatique ou aromatique de fonctionnalité au moins égale à 2 avec au moins un polyol P2 de fonctionnalité égale à 2 et au moins un polyol P3 de fonctionnalité au moins égale à 3, caractérisé par le fait qu'au moins une partie du polyol P3 est constituée par au moins une polyalkanolpolyamine polyoxyalkylénée ayant au moins une fonction amine tertiaire, les radicaux alkanol de ladite polyalkanolpolyamine étant en C₁-C₆, les motifs oxyde d'alkylène étant en C₂-C₄ et la moyenne statistique du nombre N de motifs oxyde d'alkylène par molécule de polyalkanolpolyamine étant égale à f × x, f étant le nombre de fonctions hydroxyle par molécule de polyalkanolamine et x étant un nombre compris entre 1 et 10, bornes incluses.

19 - Polyester polyol AP2P3 aminé selon la revendication 18, caractérisé par le fait que toutes les fonctions amine de la polyamine sont tertiaires.

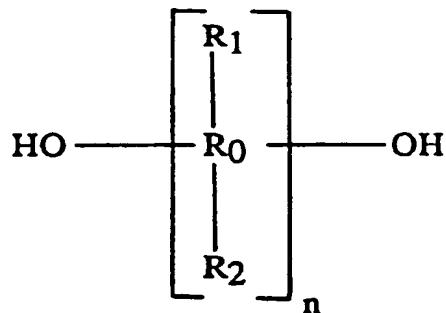
20 - Polyester polyol AP2P3 aminé selon l'une des revendications 17 à 19, caractérisé par le fait que le radical alkanol de la (des) polyalkanolamine(s) est en C₂-C₃ et le motif oxyde d'alkylène est pris dans le groupe formé par l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène et leurs mélanges.

21 - Polyester polyol AP2P3 aminé selon l'une des revendications 17 à 20, caractérisé par le fait que le rapport molaire entre la polyalkanolamine polyoxyalkylénée et tous les autres polyols utilisés pour la réaction avec le réactif acide A est compris entre 1/99 et 50/50.

5 22 - Polyester polyol AP2P3 aminé selon la revendication 17, caractérisé par le fait que le polyol P2 comprend au moins un glycol choisi dans le groupe formé par le diéthylène glycol et les polyéthylène glycols d'ordre supérieur à 2.

10 23 - Polyester polyol AP2P3 aminé selon la revendication 18, caractérisé par le fait que le polyol P2 comprend au moins un glycol pris dans le groupe formé par le monoéthylène glycol, le diéthylène glycol et les polyéthylène glycols d'ordre supérieur à 2.

15 24 - Polyester polyol AP2P3 aminé selon l'une des revendications 17 à 23, caractérisé par le fait que le polyol P2 comprend au moins un glycol ramifié de formule :



20 formule dans laquelle :

- R_0 représente, indépendamment dans chaque motif $[\text{R}_1\text{R}_0\text{R}_2]$, un atome de carbone, un radical alicyclique en C₆, un radical phényle ou un radical hétérocyclique comportant 4 à 6 atomes, saturé ou non, l'hétéroatome étant O ou N;
- 25 - R_1 et R_2 représentent, indépendamment dans chaque motif $[\text{R}_1\text{R}_0\text{R}_2]$ et indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire en C₁-C₆, un radical branché en C₃-C₆, un radical alicyclique en C₆ ou un radical aryle ;

- sous réserve que, si R_0 n'est un cycle dans aucun des motifs $[R_1 R_0 R_2]$, R_1 et/ou R_2 soient(s) différent(s) de H dans au moins un des motifs $[R_1 R_0 R_2]$;
- n est un entier compris entre 1 et 8 (bornes incluses) sous réserve que, si n est supérieur ou égal à 4, le nombre des atomes de carbone dans l'ensemble des radicaux R_0 , R_1 , R_2 soit au total supérieur à 8.

5 25 - Polyester polyol AP2P3 aminé selon l'une des revendications 17 à 24, caractérisé par le fait que la totalité du polyol P3 est constituée par une ou plusieurs polyalkanolamine(s).

10 26 - Polyester polyol AP2P3 aminé selon l'une des revendications 17 à 24, caractérisé par le fait que le polyol P3 comprend au moins un polyalkanol polyoxyalkyléné obtenu par oxyalkylation à partir d'un composant hydroxylé pris dans le groupe formé par le triméthylol éthane, le triméthylol propane, le di-triméthylol propane, le pentaérythritol, le di-pentaérythritol, le glycérrol, l'hexanetriol-1,2,6, le butane triol-1,2,4, le sorbitol, le tris(2-hydroxyéthyl)isocyanurate et leurs mélanges, le nombre de motifs oxyde d'alkylène par fonction hydroxyle étant, en moyenne statistique, compris entre 1 et 10, bornes incluses.

15 27 - Polyester polyol AP2P3 aminé selon l'une des revendications 17 à 26, caractérisé par le fait que le réactif acide A comprend au moins un diacide pris dans le groupe formé par l'acide adipique et l'anhydride phtalique.

20 28 - Polyester polyol AP2P3 aminé selon l'une des revendications 17 à 27, caractérisé par le fait que le réactif acide A comprend au moins un acide ramifié ayant une fonctionnalité supérieure ou égale à 2.

25 29 - Polyester polyol AP2P3 aminé selon la revendication 28, caractérisé par le fait que l'acide ramifié est un dimère d'un acide gras non saturé en C₁₂-C₂₄.

30 30 - Mousse de polyuréthane obtenue par le procédé selon l'une des revendications 1 à 16.

35 31 - Utilisation de la mousse selon la revendication 30 pour la réalisation d'éléments destinés à équiper l'habitacle d'un véhicule automobile.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte lional Application No
PCT/FR 99/01176

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER					
IPC 6	C08G18/42	C08G18/46	C08G18/50	C08G63/668	C08G63/685

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 002 768 A (BASF AG) 11 July 1979 (1979-07-11) examples 5,16,17,19,20 claims 1,7 page 3, line 13 - page 10, line 15 --- EP 0 314 443 A (ARCO CHEM CO) 3 May 1989 (1989-05-03) page 3, line 4 - page 6, line 20 page 7, line 2 - page 8, line 24 example 1 claims 1,8,9 --- -/-/	1,3,7, 10,14, 18,25, 27,30 1,2,7,8, 10,12, 14,18, 20,23, 25,27,30
X		

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 July 1999

Date of mailing of the international search report

30/07/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Neugebauer, U

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l. Application No.
PCT/FR 99/01176

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 36 09 361 A (BAYER AG) 5 March 1987 (1987-03-05) page 5, line 32 – page 14, line 34 examples 3,9,10; table 1 ----	1-3,7,9, 14,17, 25,30
A	FR 2 747 389 A (WITCO) 17 October 1997 (1997-10-17) cited in the application page 2, line 25 – page 7, line 23 page 9 – page 10; table I -----	1,2,17, 30,31

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int	ational Application No
PCT/FR 99/01176	

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0002768	A	11-07-1979	CA DE US AT AT	1141097 A 2758114 A 4258140 A 372392 B 917878 A	08-02-1983 05-07-1979 24-03-1981 26-09-1983 15-02-1983
EP 0314443	A	03-05-1989	US JP	4760100 A 1115927 A	26-07-1988 09-05-1989
DE 3609361	A	05-03-1987	AT AU AU CA DK EP US JP	44966 T 600908 B 6179086 A 1274839 A 401386 A 0213475 A 4681903 A 62050327 A	15-08-1989 30-08-1990 26-02-1987 02-10-1990 25-02-1987 11-03-1987 21-07-1987 05-03-1987
FR 2747389	A	17-10-1997	CZ DE EP ES PL SI	9701099 A 801088 T 0801088 A 2108678 T 319450 A 9700087 A	15-10-1997 12-03-1998 15-10-1997 01-01-1998 13-10-1997 31-10-1997

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De: Internationale No
PCT/FR 99/01176

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C08G18/42 C08G18/46 C08G18/50 C08G63/668 C08G63/685

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C08G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>EP 0 002 768 A (BASF AG) 11 juillet 1979 (1979-07-11)</p> <p>exemples 5,16,17,19,20 revendications 1,7 page 3, ligne 13 - page 10, ligne 15 ---</p>	<p>1,3,7, 10,14, 18,25, 27,30</p>
X	<p>EP 0 314 443 A (ARCO CHEM CO) 3 mai 1989 (1989-05-03)</p> <p>page 3, ligne 4 - page 6, ligne 20 page 7, ligne 2 - page 8, ligne 24 exemple 1 revendications 1,8,9 ---</p>	<p>1,2,7,8, 10,12, 14,18, 20,23, 25,27,30</p>

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "I" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

22 juillet 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

30/07/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentiaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Neugebauer, U

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der	le Internationale No
PCT/FR 99/01176	

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	DE 36 09 361 A (BAYER AG) 5 mars 1987 (1987-03-05) page 5, ligne 32 – page 14, ligne 34 exemples 3,9,10; tableau 1 -----	1-3,7,9, 14,17, 25,30
A	FR 2 747 389 A (WITCO) 17 octobre 1997 (1997-10-17) cité dans la demande page 2, ligne 25 – page 7, ligne 23 page 9 – page 10; tableau I -----	1,2,17, 30,31

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Der le Internationale No
PCT/FR 99/01176

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0002768 A	11-07-1979	CA 1141097 A DE 2758114 A US 4258140 A AT 372392 B AT 917878 A	08-02-1983 05-07-1979 24-03-1981 26-09-1983 15-02-1983
EP 0314443 A	03-05-1989	US 4760100 A JP 1115927 A	26-07-1988 09-05-1989
DE 3609361 A	05-03-1987	AT 44966 T AU 600908 B AU 6179086 A CA 1274839 A DK 401386 A EP 0213475 A US 4681903 A JP 62050327 A	15-08-1989 30-08-1990 26-02-1987 02-10-1990 25-02-1987 11-03-1987 21-07-1987 05-03-1987
FR 2747389 A	17-10-1997	CZ 9701099 A DE 801088 T EP 0801088 A ES 2108678 T PL 319450 A SI 9700087 A	15-10-1997 12-03-1998 15-10-1997 01-01-1998 13-10-1997 31-10-1997